Dr hab. inż. Nikodem Kuźnik
Katedra Chemii Organicznej,
Bioorganicznej i Biotechnologii
Wydział Chemiczny
Politechnika Śląska

Gliwice, 04.06.2018.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Agaty Szłapa-Kula

Przedstawiona mi rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr Agaty Szłapa-Kula zatytułowana „Reakcje sprzęgania, cykloaddycji i kondensacji w syntezie nowych materiałów na potrzeby organicznej elektroniki" została zrealizowana w Zakładzie Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod promotorstwem prof. dr hab. inż. Stanisława Krompca.

Praca Pani mgr Agaty Szłapa-Kula zawiera dominujący motyw syntezy organicznej skoniugowanych pierścieni aromatycznych i heteroaromatycznych z fragmentem acetylenowowym. Syntezie organicznej towarzyszą badania spektroskopowe oraz elektrochemiczne. Motywacją otrzymania i zbadania właściwości wspomnianych układów jest perspektywa ich zastosowania w optoelektronice i równoległe badania nad ich koordynacją z jonami metali przejściowych, które rozszerzają ich dalsze aplikacje w tej dziedzinie. Wybór przedmiotu badań jest w pełni zasadny. Związki otrzymane w ramach pracy doktorskiej oraz zbadanie ich właściwości wpisują się doskonale w aktualne trendy w nauce i są trafną odpowiedzią na nowe, coraz bardziej wyśrubowane wymagania stawiane najnowszym, interaktywnym materiałom, którym chemicy dostarczają podstawowych i zarazem nieodzownych elementów budulcowych. W tym miejscu należy potwierdzić także, że temat pracy ściśle odpowiada jej zawartości.

Stan wiedzy

Praca rozpoczyna się dwustronicowym celem i zakresem pracy, który zgrabnie ujmuje plan prowadzenia studiów badawczych. Następnie Doktorantka opisała bieżący stan wiedzy, który zawiera wyczerpujący opis przeprowadzonych dotąd badań w tym obszarze. Literatura została dobrze dobrana, omówione zostały trafne przykłady przemian chemicznych, które dobrze korespondują z badaniami, będącymi przedmiotem recenzowanej pracy doktorskiej.

Na stronach 13-17 przedstawiono rys historyczny, który został naszkicowany ciekawie i nadaje pewną głębię dalszemu opisowi stanu wiedzy. Podobnie za wartościowe uważam zapoznanie czytelnika z różnymi typami budowy OLEDów, co jest tym bardziej istotne, że ma bezpośrednie przełożenie na zastosowania wybranych produktów pracy.

Małą uwagę mam do braku cytatów literaturowych w niektórych miejscach szczegółowych opisów. Np. na stronie 28 czytamy: „Ciekawy przykład cykoladdycji [4+2] opisał w 2017 roku M. Kaura". Za tym zdaniem spodziewałbym się odnośnika literaturowego. Jednak pojawia się on dopiero w opisie schematu (Schemat 12, lit. 127), którego ten ciekawy przykład dotyczy. Taka sytuacja ma miejsce także w innych fragmentach.

Mam także parę pytań związanych z tą częścią pracy.

1. Na stronie 31 opisano interesującą reakcję ketonu dibenzylowego z α,β-diketonem (wg pracy Yanga) z utworzeniem cyklopentadienonu. Jest to forma cykloaddycji, natomiast analizując

N. Kuźnik

szczegółowo inne produkty reakcji, które nie zostały ujęte w równaniu na schemacie 16, tj. dwie cząsteczki wody, podejrzewam, że jest to zarazem ciekawy przypadek reakcji kondensacji.

2. Na stronie 39 opisany został mechanizm kondensacji acetylopirydyny z aldehydem prowadzącej do otrzymania pochodnych 2,2`:6`,2``-terpirydyny. Rozumiem, że to postulowany i złożony mechanizm, ale jego analizę, zwłaszcza w kontekście syntez przeprowadzonych przez Doktorantkę, ułatwiłby choć prosty zapis w postaci graficznej (schematu).

Hipoteza, wybór modeli

Czuję pewien niedosyt odnośnie hipotezy badawczej. Nie znalazłem pełnego uzasadnienia dlaczego dokonano wyboru takich modeli związków. Np. na stronie 85 można przeczytać: „W mojej dysertacji zdecydowałam się na wybór pochodnych 2,2`:6`,2``-terpirydyny modyfikowanych w centralnym pierścieniu pirydynowym." Dlaczego taki wybór? Wcześniej pojawiają się informacje o opisanych w literaturze zastosowaniach takich układów, ale brakuje głębszych przemyśleń o ich właściwościach elektronowych i strukturalnych, które decydowałyby o dokonaniu takiego wyboru. Nawet bardziej praktyczne argumenty, jak, np. doświadczenie grupy badawczej czy odpowiedni warsztat do tego typu syntez byłyby wartościową przesłanką. Najbardziej przekonałyby mnie jednak wstępne obliczenia kwantowo-chemiczne geometrii i energii orbitali potencjalnych kandydatów, które warto byłoby zsyntezować. Następnie spodziewałbym się analizy retrosyntetycznej a potem opisu odpowiednich metod syntezy z praktycznego punktu widzenia. Tak wyobrażam sobie najbardziej przemyślane podejście do badań naukowych, choć wiem, że często inne przyczynki mogą skłaniać nas do wyboru przedmiotu badań i nierzadko także na takiej, mniej analitycznej drodze, dokonywane są przełomowe odkrycia w nauce.

Język, forma, strona techniczna pracy

Doktorantka posłużyła się pierwszą osobą liczby pojedynczej w części badawczej (np. „wykonałam"), i I osobą liczby mnogiej (np. „widzimy") w części literaturowej, choć ta druga forma nie jest użyta w pełni konsekwentnie w pracy. Tym niemniej taki opis badań świadczy o dużej samoidentyfikacji Pani mgr Szłapa-Kula z prowadzonymi badaniami i uważam, że jest to zarazem najwyższy poziom samoświadomości w pracy badawczej młodego naukowca. Mam drobne zastrzeżenia do interpunkcji, gdyż zauważyłem, że brakuje przecinków w zdaniach złożonych i przeciwstawnych. Poza tym jednak pracę czyta się bardzo dobrze, gdyż jest napisana ładnym a zarazem fachowym językiem, w którym zawarte opisy są przedstawione w sposób klarowny.

Praca jest pod względem technicznym bardzo dopracowana. Natknąłem się na błędy edytorskie, których niewielka liczba jest naprawdę imponująca. Do tych nielicznych pomyłek należą np. „konstrując" – str. 19, „diena" zamiast „dienu"– str. 29, „Niniejszy paragrafie…" - str. 35, str. 47 i inne „bitofen", „w centranym pierścieniu" - str.94, niezrozumiałe znaki w opisach analiz rentgenowskich – str. 153 i 155 a także kropki na końcu niektórych tytułów rozdziałów.

Pewne elementy strony technicznej przyciągnęły moją szczególną uwagę i chciałbym je poniżej zaakcentować, dlatego, że moim zdaniem świadczą o otwartości Doktorantki na różne nowatorskie metody przedstawiania wyników naukowych a zarazem istotnie wzbogacają one tę pracę. Pierwszy

N. Kwiatek

element, który rzuca się w oczy i jest dosyć rzadko wykorzystywany w innych pracach, choć pojawia się coraz częściej w artykułach naukowych, to zdjęcia otrzymanych związków. Poza estetycznym walorem, który nie jest bez znaczenia, to ten element zwiększa wyobrażenia czytelnika o postaci związku a także stanowi istotne odniesienie dla przyszłych naśladowców, którzy podejmą się powtórzenia wybranych syntez. Dodatkowo, zdjęcia w świetle ultrafioletowym (np. te zamieszczone na str. 96), dają rzeczywisty obraz fluorescencji poszczególnych związków, który na podstawie przytoczonych wykresów można sobie jedynie skromnie wyobrazić. Kilka elementów technicznych zdjęć można by w przyszłości ustandaryzować, to jest np. jednakowe tło, jednakowe oświetlenie zarówno pod względem mocy jak i barwy oraz odniesienie wielkości próbki, co ma znaczenie dla pokazanych kryształów lub płatków. Ten ostatni efekt można uzyskać umieszczając w polu widzenia fragment miary lub po prostu jakąś monetę w powszechnym obiegu.

Kolejne zabiegi techniczne, które odebrałem bardzo pozytywnie, to gra kolorów na schematach reakcji (np. schematy 2, 3 i 6). W ten sposób obrazy te stają się bardziej czytelne i klarowne.

Z drugiej strony drobne elementy polepszyłyby jeszcze ten odbiór. Wśród nich widziałbym zastosowanie przyjętych w pracy oznaczeń Nx, Px, Bx, Tx (gdzie x, to odpowiedni nr związku) także na schematach (np. na schemacie 48), w części eksperymentalnej oraz na przykładowych widmach (rozdział 4.10). Brakuje też wydajności syntez na schematach reakcyjnych, natomiast na str. 27 pojawia się fragment rozpoczynający się od słów „W niniejszym paragrafie...", który powinien znaleźć się raczej pod niżej znajdującym się tytułem kolejnego rozdziału 2.3.2.1.

W nomenklaturze związków chemicznych jedyne drobne zastrzeżenia mogą budzić: pominięcie kursywy w literach „N" oznaczających podstawienie na atomie azotu oraz niekonsekwentna pisownia grup sililowych, które niekiedy zapisane są przed podwójne „l" – str. 23, 25, 26,... Na stronie 28, na schemacie 11 zamieniona została numeracja podstawników R^1-R^4 między produktem przejściowym a produktem ekstruzji CO. Należy też konsekwentnie stosować nazewnictwo systematyczne, w którym nie ma już miejsca np. dla „siarczynu sodu", a „jodek miedzi" (str. 144) powinien być zaopatrzony w stopień utlenienia metalu. Na str. 16 pojawia się termin „mała waga" a to zbyt potoczne określenie, naukowiec w tak ścisłej dziedzinie powinien wyrazić się przykładnie: „mały ciężar" lub „mała masa".

Oznaczenie Eg w spisie skrótów i dalej w badaniach elektrochemicznych nie jest spójne i jest zarazem mylące. W badaniach elektrochemicznych oznaczenie Eg jest różnicą potencjałów utleniającego i redukującego. W spisie skrótów natomiast jest to oznaczenie opisane jako przerwa energetyczna. Podejrzewam, że ten ostatni opis jest bliższy powszechnie stosowanemu oznaczeniu e_g, dla podwójnie zdegenerowanego poziomu energetycznego, symetrycznego względem środka symetrii.

Intrygujące jest też przedstawienie zapisu niektórych reakcji przeciwnie do ogólnie przyjętego, tj. „od lewej do prawej", np. Schemat 39, 41,... Leworęcznemu recenzentowi nie przysparza to kłopotów, może to kojarzyć się z ujęciem retrosyntetycznym, tym niemniej może także dla niektórych czytelników utrudniać przejrzystość zapisu reakcji.

Mniej uwagi przywiązano zapisom wartości liczbowych, np. wartości temperatury i czasu często nie są oddzielone od odpowiednich jednostek, wśród danych spektroskopowych czy w tabelach stosowana jest kropka w roli separatora dziesiętnego, a dokładność ilości masy reagentów nie jest spójna z liczbą miejsc znaczących ilości moli tych substancji.

N. Kriemk

Część badawcza

W części badawczej opisano zarówno syntezy prekursorów jak i finalnych związków. Omówiono także wyniki analiz spektroskopowych otrzymanych związków. Następnie zaprezentowano graficznie otrzymane kształty orbitali HOMO, LUMO oraz poziomy energetyczne tych orbitali uzyskane za pomocą obliczeń DFT. Wartościowym elementem tej części są badania elektrochemiczne i elektroluminescencji. W części badawczej rysują się najważniejsze aspekty tej pracy: 1. Opracowanie nowych dróg syntezy układów sprzężonych (ogólnie ujmując aromatyczno- i heteroaromatyczno-acetylenowych); 2. Otrzymanie tych związków i przekazanie ich do dalszych badań aplikacyjnych; 3. Zbadanie właściwości otrzymanych związków, walidacja metod teoretycznych w odniesieniu do fizycznie wyznaczonych właściwości; 4. Poszukiwanie zależności pomiędzy budową a właściwościami tej klasy związków. Wszystkie te elementy zostały bardzo dobrze zrealizowane. Chciałbym podkreślić mój podziw dla Pani mgr Agaty Szłapa-Kula za dociekliwość w określaniu struktury otrzymanych związków. Dwuwymiarowe widma NMR zostały wykonane i zinterpretowane na wysokim poziomie. Bardzo cenię także szczere wyrażenie problemów badawczych, z którymi na co dzień spotykamy się, np. uznaję za zupełnie zasadne przedstawienie problemu w sposób następujący (str. 70): „Celem syntezy było sprawdzenie czy uda się powtórzyć wynik uzyskany przez Autorów, przede wszystkim gdy chodzi o wydajność produktu.", choć niektórzy mogliby taką potrzebę weryfikacji poddać wątpliwości. Na uznanie zasługuje także stałe dążenie do modyfikacji warunków syntezy w celu otrzymania wyższych wydajności i selektywności, co przekłada się na możliwość otrzymania pożądanego produktu o wysokiej czystości. Zauważyłem także troskę o zdrowie i środowisko w postaci ograniczenia stosowania toksycznych rozpuszczalników jak np. benzenu czy metanolu (str. 94).

W toku śledzenia badań Pani mgr Agaty Szłapa-Kula nasunęły mi się następujące pytania:

1. Zastanawia mnie dlaczego w syntezie *N*-alkilohalogenokarbazoli (str. 47-38) Doktorantka nie śledziła postępu reakcji za pomocą klasycznych metod takich jak TLC, IR lub GC.
2. Na widmie 1, str. 54 przedstawiono między innymi sygnał przypisany protonom A3, lecz opisano go jako multiplet. Czy nie jest to raczej dublet dubletów (przyjmując sprzężenia I rzędu) zniekształcony przez efekt dachowy?
3. Jak wytłumaczyć konwersję na poziomie 50% w reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera opisanych na stronie 63 oraz jak można wytłumaczyć wpływ nadmiaru cyklopentadienonu na wydajność reakcji cykloaddycji?
4. Zaobserwowano, że grupa metylowa w podstawnikach przy jednostce naftylowej nie wpływa na przerwę energetyczną w produktach N3 i N4. Obliczenia takie można wykonać przed przystąpieniem do syntezy. Jakie więc istotne różnice w eksperymentalnym określeniu właściwości potwierdzają słuszność potrzeby syntezy obu takich związków?
5. Stany skupienia niesymetrycznych pochodnych acetylenu są trochę zaskakujące, np. pochodne dioktylowe są ciałami stałymi o temp. topnienia > 80 °C, a pochodne dietylowe, np. A8, to oleiste ciecze. Czy można wyciągnąć jakieś bardziej ogólne wnioski co do temperatury topnieniach takich pochodnych, np. na podstawie uzyskanych wyników?
6. Zastanawia mnie też następująca obserwacja parokrotnie przywołana w pracy: „dla pochodnej B1 z dwoma podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-ylowymi zaobserwowałam proces polimeryzacji dopiero po przekroczeniu E_{3ox}." Czy można zaproponować jakieś wyjaśnienie?
7. W przypadku badań elektrochemicznych pochodnych pirydyny (str. 128) „nie udało się wyznaczyć potencjału utleniania, gdyż leży on poza oknem elektrochemicznym rejestrowanym w acetonitrylu." Czy można poprzestać na tym stwierdzeniu? Czy podobne związki nie były badane w innych rozpuszczalnikach i czy można by choć w przybliżeniu

N. Kraśnik

określić ich potencjały redox? Czy metody obliczeniowe nie umożliwiają oszacowania tych wartości?

8. Przekazanie pochodnych T17 i T25 (str. 128) do dalszych badań aplikacyjnych jest niewątpliwie dużym sukcesem. Byłoby więc wartościowe skomentowanie jakie cechy tych pochodnych zdecydowały o podjęciu dalszych badań tych związków.
9. Wśród pochodnych P poziomy LUMO mają bardzo zbliżone wartości. Z drugiej strony poziomy HOMO są znacznie bardziej zróżnicowane. Czy można by wysunąć tezę, że w poziomach LUMO główny wkład mają orbitale π* antywiążące poszczególnych wiązań, a zatem to ich różnorodność wynikająca z różnic w charakterze wiązań π w poszczególnych układach ma finalnie największy wpływ na różnice przerwy energetycznej wśród takich pochodnych? Proszę o przedstawienie ewentualnie alternatywnego wyjaśnienia, gdyż takie zależności pomiędzy strukturą a właściwościami są jednymi z najważniejszych efektów tej pracy.

Część eksperymentalna

Bardzo doceniam szczegółowe przepisy preparatywne. Są one nie tylko klarowne, spójne i wyczerpujące, ale także zawierają istotne szczegóły dotyczące budowy aparatury, których często brak w publikacjach. Jako drobny mankament odbieram niezamieszczenie ilości otrzymanych produktów w postaci ich masy i liczby moli. Podana jest jedynie wydajność syntezy. Doktoranta wykazała się także dużą świadomością niedoskonałości metod analitycznych podając np. błąd oznaczenia temperatury topnienia (±0.5) °C, co naprawdę rzadko spotyka się w literaturze. Uważam także, że osiągnięte wydajności syntez są naprawdę dobre jak na tak złożone przemiany realizowane często w trudnych warunkach. Podziwiam również talent laboratoryjny Pani mgr Agaty Szłapa-Kula, gdyż krystalizacja produktów, np. pochodnych terpirydyny w tak małej skali jest dużym osiągnięciem. Dodatkowo duża pochwała za dbałość o szczegóły dotyczące danych spektroskopowych. Zwróciłem uwagę na przykład, że dopilnowano, aby wzajemne stałe sprzężeń poszczególnych protonów miały te same wartości. Z drugiej strony zastanawia mnie informacja zawarta na str. 156 „W fiolce reakcyjnej /.../ umieszczono 0,022g sit molekularnych 4Å (co stanowiło 200% prekursora katalizatora renowego)". Po pierwsze czy jest to % masowy, czy molowy oraz dlaczego tę ilość klasycznego środka suszącego odniesiono do kompleksu renu? Jeśli dobrze zrozumiałem z opisu zamieszczonego na stronie 74 sita molekularne miały wiązać wydzielający się produkt reakcji – etanol z 2-metyloacetylooctanu etylu.

Podsumowanie w pracy

Pracę kończy bogate i wyczerpujące podsumowanie. Jest ono bardzo przydatne w poznaniu całej pracy a zarazem pozwala samej Autorce nabrać dystansu i krytycznej oceny swoich badań. Ucieszyłem się też z informacji w pkt. 9 podsumowania na temat ważnych cech aplikacyjnych związków o nr N4 i P1. Ponadto znalazła się też tam istotna przesłanka ekonomiczna dot. kosztów syntezy. Czy można by oszacować taki koszt i odnieść go do innych, powszechnie stosowanych związków w tej dziedzinie?

N. Kaźmierczak

Dorobek publikacyjny

Dorobek publikacyjny Pani mgr Agaty Szłapa-Kula jest bardzo bogaty i obejmuje aż 15 recenzowanych publikacji naukowych, wśród których w dwóch jest pierwszą autorką. Publikacje te należą w niektórych przypadkach do najlepszych w danej specjalności, np. Dalton Transactions (aż 3 pozycje). Pani Magister jest także współautorką kilku patentów i zgłoszeń patentowych, co dodatkowo wzmacnia istotny charakter aplikacyjny prowadzonych badań.

Podsumowanie recenzji

Poza ogromnie mozolną pracą syntetyczną, studiami strukturalnymi, spektro- i elektrochemicznymi oraz obliczeniami kwantowo-chemicznymi, dostrzegam dwa nadrzędne sukcesy tej pracy, które wynoszą ją na najwyższy poziom. Pierwszy z osiągniętych celów pryncypalnych, to wykorzystanie wybranych produktów w dalszych badaniach aplikacyjnych oraz w syntezie kompleksów w grupie prof. B. Machury. Natomiast druga nieoceniona wartość tych badań, to elementy wniosków dotyczących zależności struktura – właściwości. Z dużą satysfakcją odnajduję np. dyskusję na str. 131 dotyczącą wpływu określonych elementów strukturalnych na zaobserwowane właściwości spektroskopowe.

Do nowatorskich elementów pracy na pewno zaliczyć można:

- Zsyntezowanych zostało wiele nowych związków, których strukturalną i elektronową charakterystykę przedstawiono w sposób bardzo dobry.
- Opracowano lub zmodyfikowano istniejące metody syntezy wybranej grupy związków. Modyfikacje te w sposób istotny wpłynęły na uzyskane wydajności i selektywności.
- Przeprowadzono obliczenia kwantowo-chemiczne dla otrzymanych związków.
- Przeprowadzono badania spektroskopowe oraz elektrochemiczne, które potwierdzają wykonane obliczenia metodami DFT.

Podsumowując należy stwierdzić, że Doktorantka wykazała się wyjątkową umiejętnością połączenia badań z różnych obszarów chemii. W wyniku tak różnorodnych działań przygotowała wartościową dysertację, której dodatkowo towarzyszą liczne, bardzo dobre publikacje i patenty. W pracy pojawiają się istotne elementy nowości naukowej. Przedstawiona dysertacja spełnia więc wymogi wynikające z obowiązującej ustawy o stopniach i tytule naukowym (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki Dz. U. Nr 65 poz. 595 ze zm.) oraz rozporządzenia MNiSW z dnia 22 września 2011 roku (Dz. U. Nr 204, poz. 1200). W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Agaty Szłapa-Kula do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wyróżnienie

Biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom prowadzonych badań oraz niezwykle skrupulatne przygotowanie dysertacji z autorskimi metodami prezentacji wyników, wnioskuję do Szanownej Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o wyróżnienie niniejszej pracy doktorskiej. Dodatkowym argumentem, który potwierdza nieprzeciętnie wysoki poziom badań oraz ich użyteczność z punktu widzenia aplikacyjnego, są liczne, dobre publikacje i patenty z udziałem Doktorantki, będące wprost związane z recenzowaną pracą doktorską.

Mikołaj Kurzmik